

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum**  
Internationalcs Büro



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum**  
**10. April 2003 (10.04.2003)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer**  
**WO 03/029316 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** **C08F 212/08**, 236/06, 291/00, D21H 17/35

**(74) Anwälte:** **KINZEBACH, Werner usw.**; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** **PCT/EP02/10969**

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 30. September 2002 (30.09.2002)

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**(30) Angaben zur Priorität:**  
101 48 511.5 1. Oktober 2001 (01.10.2001) DE

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(54) Title:** METHOD FOR PRODUCING AQUEOUS STYRENE-BUTADIENE-IV POLYMER DISPERSIONS

**(54) Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG WÄSSRIGER STYROL-BUTADIEN-POLYMERDISPERSIONEN

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for producing an aqueous styrene-butadiene polymer dispersion by means of radical aqueous emulsion polymerisation of a monomer mixture M containing styrene, butadiene, and optionally up to 30 wt. %, in relation to 100 wt. % of monomers, of ethylenically unsaturated comonomers other than styrene and butadiene. The reaction is carried out in a polymerisation vessel according to a monomer supply method, in the presence of a regulator system comprising, in relation to 100 wt. % of monomers, between 0.02 and 0.5 wt. % of at least one hydrocarbon KW having between 6 and 20 C atoms and being selected from compounds forming a pentadienyl radical or a 1-phenylallyl radical by means of abstraction of a hydrocarbon atom, an  $\alpha$ -methylstyrene dimer, and between 0.3 and 2 wt. % of an organic compound S with at least one SH group. The inventive method is characterised in that at least 30 %, preferably at least 50 %, especially at least 80 %, and ideally the entire amount (or more than 95 %) of the hydrocarbon KW is present in the polymerisation vessel.

**(57) Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomeremischung M, enthaltend Styrol, Butadien und gegebenenfalls bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-& Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere; in einem Polymerisationsgefäß nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart eines Reglersystems, das bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, 0,02 bis 0,5 Gew.-% wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW mit 6 bis 20 C-Atomen, der ausgewählt ist unter Verbindungen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, sowie 0,3 bis 2 Gew.-% einer organischen Verbindung S mit wenigstens einer SH-Gruppe umfasst, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass man wenigstens 30%, vorzugsweise wenigstens 50%, insbesondere wenigstens 80% und besonders bevorzugt die Gesamtmenge (bzw. >95%) an Kohlenwasserstoff KW im Polymerisationsgefäß vorlegt.

**WO 03/029316 A1**

Verfahren zur Herstellung wässriger Styrol-Butadien-Polymerdispersionen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation einer Styrol- und Butadien-enthaltenden Monomeremischung nach einem Monomerzulaufverfahren. Die Erfindung betrifft auch die nach diesem Verfahren erhältlichen Styrol-Butadien-Polymerdispersionen sowie deren Verwendung als Bindemittel in Papierstreichfarben.

15 Papiere und Karton werden zur Verbesserung ihrer Bedruckbarkeit und ihrer optischen Eigenschaften wie Glanz, Weiß und Opazität häufig bei ihrer Herstellung mit einer pigmenthaltigen Beschichtung versehen. Die hierbei verwendeten Beschichtungsmassen, die auch als Papierstreichfarben bezeichnet werden, enthalten neben 20 dem Pigment auch ein Bindemittel, welches dazu dient, die einzelnen Pigmentteilchen untereinander und auf der Papieroberfläche zu verankern und somit eine geschlossene Pigmentschicht zu bilden.

Beschichtet, d.h. gestrichen werden insbesondere graphische Papiere und Kartons, die bedruckt werden sollen. Gestrichen werden außerdem Spezialpapiere wie Etiketten, Tapeten und nicht bedruckte Silikonpapiere, die als Träger für Selbstklebeetiketten verwendet werden.

30 Obwohl das Bindemittel in den Papierstreichmassen in der Regel nur in einer Menge von bis zu 30 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile Pigment enthalten ist, beeinflußt es doch maßgeblich die Eigenschaften des Papiers, insbesondere die Druckperformance und das Erscheinungsbild. Für die Druckperformance sind beispielsweise 35 die Glätte, die Blisterfreiheit, die Kompressibilität sowie das Absorptionsverhalten gegenüber Flüssigkeiten, beispielsweise Druckfarben oder Wischwasser, wichtig. Ein wichtiges Kriterium ist auch die Stabilität der Beschichtung gegenüber mechanischen Beanspruchungen. Insbesondere beim Offset-Druck muß eine hohe mechanische Stabilität gewährleistet sein, da die Oberfläche aufgrund der Zügigkeit (Tack) der verwendeten Druckfarben mechanisch 40 sehr stark beansprucht wird. Aufgrund des beim Offset-Druck verwendeten Wischwassers muß diese mechanische Festigkeit auch im

feuchten Zustand gewährleistet sein. Die mechanische Belastbarkeit einer Papierbeschichtung wird auch als Rupffestigkeit, die mechanische Belastbarkeit im feuchten Zustand auch als Naßrupffestigkeit bezeichnet.

5

Die Rupffestigkeit der Papierbeschichtungen gewinnt zunehmend an Bedeutung, da die in den letzten Jahren stark angestiegenen Druckgeschwindigkeiten eine zunehmende mechanische Belastung der Papieroberfläche zur Folge haben. Aufgrund dessen werden die als

10 Bindemittel im Stand der Technik verwendeten wässrigen Polymerisatdispersionen in zunehmend höheren Gewichtsanteilen in der Beschichtung eingesetzt. Dies hat jedoch eine unerwünschte Kostensteigerung der Einsatzmaterialien für die Papierbeschichtung zur Konsequenz. Außerdem verändert der erhöhte Bindemittelanteil die 15 optischen Eigenschaften und die Bedruckbarkeit des Papiers in nachteiliger Weise. So führt der erhöhte Bindemittelanteil zu einem verlangsamten Wegschlagverhalten der Druckfarbe, was unter anderem zum Abliegen der Druckfarbe im Stapel führen kann.

20 Die EP-A 407 059 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung Butadien-haltiger Copolymer-Latices mit einem Gelanteil von wenigstens 5%, die in Gegenwart von Kettenübertragungsmitteln hergestellt wurden. Als Kettenübertragungsmittel werden unter anderem Mischungen aus Terpen-Kohlenwasserstoffen und schwefelhaltigen 25 Kettenübertragungsmitteln genannt. Die dort beschriebenen Latices können als Bindemittel in Papierbeschichtungsmitteln eingesetzt werden.

Aus der DE 195 12 999 sind Papierbeschichtungsmittel bekannt, die 30 als Bindemittel einen mehrphasigen Styrol-Butadien-Copolymerlatex enthalten, dessen Polymerisat zwei Glasumwandlungspunkte aufweist, welche wenigstens 5 K voneinander verschieden sind. Die Herstellung erfolgt in der Regel durch Emulsionspolymerisation der zu polymerisierenden Monomere in Gegenwart von Kettenübertragungsmitteln. Als Kettenübertragungsmittel werden unter anderem 35 Alkylmercaptane und Kohlenwasserstoffe wie Terpinolen oder  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer verwendet. Die Herstellung mehrphasiger Polymere ist jedoch mit einem zusätzlichen Aufwand verbunden.

40 Die deutsche Patentanmeldung P 100 46 930.2 beschreibt die Herstellung von im wesentlichen einphasigen Styrol-Butadien-Latices, die durch Emulsionspolymerisation in Gegenwart einer Mischung aus Schwefelhaltiger Verbindung und Terpinolen als Regler (Kettenübertragungsmittel) hergestellt wurden, wobei der Regler der Polymerisationsreaktion in ihrem Verlauf zugeführt wurde.

Die im Stand der Technik beschriebenen Butadien-Styrol-Latices vermögen häufig die Anforderungen an die Rupffestigkeit, insbesondere an die NaBrupffestigkeit nicht im gewünschten Umfang zu erfüllen. Die im Stand der Technik vorgeschlagene Verwendung von

5 Terpinolen als Polymerisationsregler führt unter den dort angegebenen Bedingungen ebenfalls nicht zu zufriedenstellenden Produkten. Außerdem ist der Restmonomergehalt z.T. nicht zufriedenstellend.

10 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, einen Polymerlatex bereitzustellen, der einfach herzustellen ist und bereits bei geringen Einsatzmengen in Papierstreichmassen zu Papierbeschichtungen mit hoher Trocken- und NaBrupffestigkeit führt.

15

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass diese Aufgabe durch einen Styrol-Butadien-Polymerlatex gelöst wird, der durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Styrol- und Butadien-haltigen Monomermischung nach einem Monomerzulaufverfahren

20 in Gegenwart eines Reglersystems hergestellt wurde, das bezogen auf 100 Gew.-% Monomere,

- 0,02 bis 0,5 Gew.-% wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW mit 6 bis 20 C-Atomen, der ausgewählt ist unter Verbindungen, 25 die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden, und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, sowie
- 0,3 bis 2 Gew.-% einer organischen Verbindung S mit wenigstens einer SH-Gruppe

30

umfasst, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wenigstens 30 %, vorzugsweise wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 80 % und besonders bevorzugt die Gesamtmenge (bzw. >95 %) an Kohlenwasserstoff KW im Polymerisationsgefäß vorlegt.

35

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung M, enthaltend

40

- Styrol,
- Butadien und gegebenenfalls
- bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere M, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere;

45

nach einem Monomerzulaufverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das vorstehend beschriebene Reglersystem in der oben beschriebenen Weise zuführt.

5 Die organische Verbindung S kann grundsätzlich im Polymerisationsgefäß vorgelegt werden. Vorzugsweise wird jedoch die Hauptmenge, insbesondere wenigstens 70 %, besonders bevorzugt wenigstens 90 % und insbesondere die Gesamtmenge der organischen Verbindung S der Polymerisationsreaktion in ihrem Verlauf zugeführt.

10 Bevorzugt erfolgt die Zugabe der Hauptmenge der Verbindung S und insbesondere die Gesamtmenge der Verbindung S parallel zur Monomerzugabe, insbesondere im Monomerzulauf.

Die nach dem Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen zeichnen 15 sich durch einen geringen Koagulat-Anteil, eine hohe mechanische Stabilität und einen geringen Restmonomergehalt aus. Außerdem lassen sich mit diesen Dispersionen Papierstreichmassen herstellen, die auch bei geringen Bindemittelanteilen den Papierstreichmassen des Standes der Technik hinsichtlich der Rupffestigkeit, 20 insbesondere der Naßrupffestigkeit überlegen sind. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen sind daher ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

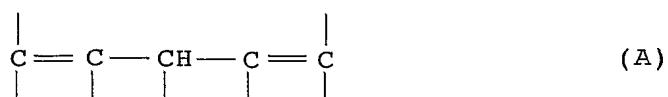
Das erfindungsgemäße Reglersystem umfasst vorzugsweise 0,05 bis 25 0,4 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-% wenigstens eines Kohlenwasserstoff KW und vorzugsweise 0,5 bis 1,8 und insbesondere 0,7 bis 1,5 Gew.-% wenigstens einer organischen Verbindung S mit wenigstens einer SH-Gruppe. In der Regel beträgt das Gewichtsverhältnis von Terpinolen zu Verbindungen S wenigstens 30 1:100, vorzugsweise wenigstens 1:50 und insbesondere wenigstens 1:10. Es beträgt höchstens 1:1,25, insbesondere höchstens 1:1,5 und besonders bevorzugt höchstens 1:2.

Bevorzugte Verbindungen S sind in den hydrophoben Monomeren Styrol und Butadien löslich. Insbesondere sind sie ausgewählt unter 35 C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmercaptanen wie n-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Octylmercaptan, n-Decylmercaptan, n-Dodecylmercaptan, tert.-Dodecylmercaptan, n-Hexadecylmercaptan und Stearylmercaptan.

40 Geeignete Kohlenwasserstoffe KW sind neben dem  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer alle jene Verbindungen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal ausbilden. Hierbei handelt es sich um Verbindungen, die

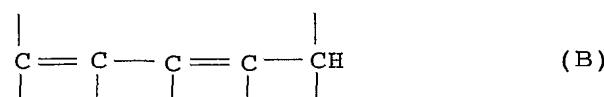
- entweder eine 1,4-Pentadienstruktur mit einem oder zwei Wasserstoffatomen am C3-Atom (Struktur A):

5



10 - oder eine 1,3-Pentadienstruktur mit einem oder zwei Wasserstoffatomen am C5-Atom (Struktur B) aufweisen,

15



wobei eine der Doppelbindungen auch Bestandteil eines Phenylrings sein kann. In den Strukturen A und B deuten die senkrechten Striche offene Valenzen an, ohne jedoch eine Aussage über die 20 Stereochemie der Doppelbindungen zu treffen. Die offenen Valenzen können mit Wasserstoff, einer Alkylgruppe oder einer Phenylgruppe abgesättigt sein oder es können je 2 offene Valenzen einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden. Valenzen an zwei über eine Doppelbindung miteinander verbunden C-Atomen können zusammen mit 25 den C-Atomen der Doppelbindung für einen Phenylring stehen.

Beispiele für Verbindungen mit der Struktur A sind 1,4-Dihydrobenzol,  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und Norbornadien sowie weiterhin  $\alpha$ -Ionon. Beispiele für Kohlenwasserstoffe mit Struktur B sind 30 1,3-Cyclohexadien,  $\alpha$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren. Der Begriff Kohlenwasserstoff KW umfasst auch Kohlenwasserstoffketone und Kohlenwasserstoffalkohole, die unter Wasserabspaltung eine Struktur A oder B ausbilden. Bevorzugte Kohlenwasserstoffregler sind  $\gamma$ -Terpinen, Terpinolen und  $\alpha$ -Methylstyrol-Dimer, insbesondere Terpinolen.

Der Begriff "Monomerzulaufverfahren" ist im Stand der Technik gebräuchlich und bezeichnet im Unterschied zum "Batch-Verfahren" ein Polymerisationsverfahren, bei dem man die zu polymerisierenden Monomere nicht vollständig im Reaktionsgefäß vorlegt sondern bei dem man die Hauptmenge, üblicherweise wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 80 % und insbesondere wenigstens 90 % oder die Gesamtmenge der insgesamt zu polymerisierenden Monomere über einen definierten Zeitraum der Polymerisationsreaktion unter Polymerisationsbedingungen zuführt. Unter dem Begriff Polymerisationsreaktor eine zur Initiierung der Polymerisationsreaktion ausrei-

## 6

chende Menge an Initiator enthält und der Reaktorinhalt eine Temperatur aufweist, bei welcher der Initiator eine zur Initiierung der Polymerisation ausreichende Zerfallsgeschwindigkeit aufweist. Die Zusammenhänge zwischen Temperatur und Zerfallsgeschwindigkeit 5 sind dem Fachmann für die gängigen Polymerisationsinitiatoren hinreichend bekannt oder können in Routineexperimenten ermittelt werden.

Konzentrationsangaben in Monomerzuläufen beziehen sich hier und 10 im Folgenden, sofern nichts anderes angegeben wird, auf die aktuelle Konzentration einer Komponente im Zulauf zum Zeitpunkt ihrer Zugabe. Angaben zu Monomerkonzentrationen in Gew.-% beziehen sich dabei auf die Gesamtmenge der zum fraglichen Zeitpunkt, bzw. im fraglichen Zeitintervall zugeführten Monomere. Demgegenüber 15 beziehen sich Bruttoangaben auf die Gesamtmenge einer Komponente, die über die gesamte Dauer eines Zulaufs zugegeben wird. Sofern nichts anderes angegeben wird, ist unter dem Monomerzulauf die Summe aller Monomerzuläufe zu verstehen.

20 Zur Verringerung des Gehalts an restflüchtigen Bestandteilen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Monomere möglichst rasch der Polymerisationsreaktion zuzuführen. Vorzugsweise führt man die zu polymerisierenden Monomere innerhalb von maximal 8 h, insbesondere innerhalb von 2 bis 6 h, besonderes bevorzugt innerhalb 25 von 2,5 bis 5 h der Polymerisationsreaktion zu.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird man zu einem Zeitpunkt, wenn wenigstens 70 % der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind, die 30 Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf für einen Zeitraum von wenigstens 1 % der Gesamtzulaufdauer um wenigstens 10 Gew.-%, vorzugsweise um wenigstens 15 Gew.-%, z.B. um 10 bis 40 Gew.-% und insbesondere um 15 bis 30 Gew.-%, bezogen auf Monomere im Zulauf, anheben.

35 In der Regel beträgt das Zeitintervall, in welchem der Monomerzulauf eine erhöhte Butadienkonzentration aufweist, wenigstens 1 % und insbesondere wenigstens 2 % der Gesamtdauer des Monomerzulaufs und wird vorzugsweise eine Dauer von 20 %, insbesondere von 40 10 % nicht überschreiten und z.B. 1 bis 20 %, insbesondere 2 bis 10 % der Gesamtdauer des Monomerzulaufs betragen.

Vorzugsweise hebt man die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf auf wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere auf wenigstens 55 45 Gew.-% an. Dementsprechend beträgt die Styrolkonzentration wäh-

rend dieses Zeitraums vorzugsweise nicht mehr als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht mehr als 45 Gew.-%.

Vorzugsweise erfolgt die Änderung der Zulaufzusammensetzung, wenn 5 wenigstens 75 % und insbesondere wenigstens 80 % und vorzugsweise bevor 99 %, insbesondere bevor 95 % und besonders bevorzugt bevor 90 % der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind.

10 Die Änderung der Zusammensetzung im Monomerzulauf kann kontinuierlich oder stufenweise in einem oder in mehreren, z.B. in 2, 3, 4, 5 oder 6 Schritten auf einen Endwert erfolgen oder innerhalb eines begrenzten Zeitintervalls, das vor Beendigung der Monomerzugabe endet.

15 Die Änderung der Zusammensetzung des Monomerzulaufs kann in unterschiedlicher Weise gesteuert werden. Beispielsweise kann man Butadien und Styrol über getrennte Monomerzuläufe der Polymerisationsreaktion zuführen. Oder man führt eine Teilmenge einer Monomersorte, z.B. eine Teilmenge Butadien, über einen von der Restmenge der Monomere getrennten Zulauf der Polymerisationsreaktion zu. Eine Änderung der relativen Zulaufrate der Monomerzuläufe bewirkt dann in einfacher Weise eine Änderung der Bruttozusammensetzung des Monomerzulaufs. Selbstverständlich kann man die Monomere M1 und M2 und gegebenenfalls M3 auch über einen gemeinsamen Zulauf der Polymerisationsreaktion zuführen und die aktuelle Zusammensetzung des Zulaufs über geeignete Mischvorrichtungen, die ein kontinuierliches Mischen von Fluidströmen ermöglichen, vorstellen. Geeignet sind dabei insbesondere statische Mischer.

30 In einer bevorzugten Ausführungsform A verringert man gegen Ende der Monomerzugabe die Zufuhrrate des Styrol-haltigen Monomerzulaufs bei konstanter Rate der Butadienzufuhr, und zwar vorzugsweise derart, dass der Anteil des Styrols im Monomerzulauf zum 35 Zeitpunkt der Beendigung der Monomerzugabe weniger als 40 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-% und speziell 0 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise erfolgt die Änderung, wenn 80%, insbesondere wenn 90 bis 99,5 % und besonders bevorzugt wenn 95 bis 99 % der Monomere zugeführt worden sind. In besonders einfacher Weise gelingt dies 40 durch Beendigung der Styrolzufuhr bevor die Butadienzufuhr beendet ist, insbesondere wenn 90 bis 99,5 Gew.-% und besonders bevorzugt wenn 95 bis 99 Gew.-% des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens zugeführt worden sind.

45 Umgekehrt kann man bei konstanter Rate der Styrolzugabe gegen Ende der Monomerzugabe die Rate der Butadienzufuhr auf einen Endwert oder zumindest in einem begrenzten Zeitintervall erhöhen

(Ausführungsform B). Auch kann man beide Maßnahmen miteinander kombinieren. Hinsichtlich der Dauer der Phase erhöhter Butadien-zufuhrrate gilt das oben gesagte.

5 Besonders bevorzugt ist als Sonderform der Ausführungsform B eine Ausführungsform B', bei der man eine Monomermischung, umfassend Styrol und Butadien und gegebenenfalls Monomere M3 in näherungsweise konstanter Monomerzusammensetzung, der Polymerisationsreaktion als Monomerzulauf Mz1 zuführt, wobei der Anteil des Butadiens in der Bruttozusammensetzung von Mz1 um 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtbutadienmenge in der zu polymerisierenden Monomerzusammensetzung verringert ist. Wenn wenigstens 70 %, vorzugsweise wenn 75 bis 99 % und insbesondere wenn 80 bis 95 % des Monomerzulaufs Mz1 der Polymerisationsreaktion zugeführt werden 10 15 sind, gibt man dann 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 5 Gew.-% Butadien, bezogen auf die Gesamtmenge des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens, als Zulauf Mz2 parallel mit der Restmenge des Monomerzulaufs Mz1 zur Polymerisationsreaktion. Zulauf Mz2 wird vorzugsweise weniger als 20 25 5 Gew.-% von Butadien verschiedene Monomere M2 und/oder M3 enthalten. Insbesondere enthält Zulauf Mz2 Butadien als alleiniges Monomer. Die Zugabe von Mz2 kann beginnend bei dem obengenannten Zeitpunkt bis zum Ende der Polymerisationsreaktion oder innerhalb eines kurzen Intervalls erfolgen. Die Gesamtdauer von Zulauf Mz2 30 beträgt vorzugsweise 1 bis 20 % und insbesondere 2 bis 10 % der Gesamtdauer von Mz1. Die Zuläufe Mz1 und Mz2 sind dabei als Stoffströme zu verstehen. Mz1 und Mz2 können sowohl über getrennte Einlässe in den Polymerisationsreaktor geführt werden. Ebenfalls ist es möglich, die den Stoffströmen Mz1 und Mz2 entsprechenden Monomermengen unter Verwendung geeigneter Mischvorrichtungen mittels einer gemeinsamen Zuleitung in den Reaktor zu führen.

Die Zugabe der Monomere kann sowohl in Form einer Mischung der Monomere als solche, als auch in Form einer wässrigen Emulsion der Monomere M1 bis M3 erfolgen, wobei letztere Vorgehensweise in der Regel bevorzugt wird. In der Ausführungsform B' wird man häufig den Butadien-reichen Zulauf Mz2 als reines Monomer bzw. Monomermischung und den Zulauf Mz1 als wässrige Emulsion der Polymerisationsreaktion zuführen.

Sofern man die Monomere der Polymerisationsreaktion als wässrige Emulsion zuführt, beträgt der Monomeranteil üblicherweise 30 bis 90 Gew.-%, insbesondere 40 bis 80 Gew.-% des Gesamtgewichts der Emulsion. Daneben enthält die Monomeremulsion in der Regel wenigstens einen Teil, vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%, insbesondere wenigstens 80 Gew.-% oder die Gesamtmenge der für eine Emulsions-

polymerisation üblicherweise benötigten oberflächenaktiven Verbindungen.

Bei den resultierenden Polymerisaten tritt auch bei Veränderung 5 der Monomerzusammensetzung in der beschriebenen Weise keine Mehrphasigkeit auf, die sich beispielsweise durch mehrere Glasübergangstemperaturen im DSC des Polymeren manifestieren würde.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind grundsätzlich die für 10 eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation bekannten Initiatorsysteme geeignet. Bevorzugte Initiatoren sind wasserlöslich. Insbesondere bevorzugt sind solche Initiatoren, die eine Peroxidgruppe aufweisen wie anorganische und organische Peroxide und Hydroperoxide. Besonders bevorzugt sind Wasserstoffperoxid 15 und die Salze der Peroxodischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat. Geeignet sind auch organische Hydroperoxide wie tert.-Butylhydroperoxid und Cumolhydroperoxid. Teilweise hat es sich bewährt, die vorgenannten Peroxide zusammen mit einem Reduktionsmittel und/oder einer Metallverbindung, die ihre Wertigkeitsstufe 20 ändern kann, einzusetzen.

Geeignete Reduktionsmittel sind Ascorbinsäure, Hydroxymethansulfinsäure, das Bisulfitaddukt von Aceton, Natriumsulfit oder -hydrogensulfit. Beispiele für geeignete Metallverbindungen sind die 25 Salze und wasserlöslichen Komplexe des Eisens, Vanadiums oder des Kupfers. Üblicherweise wird der Radikalstarter in einer Menge von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

30 Die Polymerisationstemperatur hängt naturgemäß von der Zersfallscharakteristik des Polymerisationsinitiators ab und beträgt vorzugsweise wenigstens 60°C, insbesondere wenigstens 70°C, besonders bevorzugt wenigstens 80°C und ganz besonders bevorzugt wenigstens 90°C. Üblicherweise wird man eine Polymerisationstemperatur von 35 120°C und vorzugsweise 110°C nicht überschreiten, um aufwendige Druckapparaturen zu vermeiden.

Zur Erreichung eines geringen Restmonomergehalts hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man während der Polymerisation das Reaktionsgemisch einer intensiven Durchmischung unterwirft. Eine 40 intensive Durchmischung kann man beispielsweise durch Einsatz von speziellen Rührern in Verbindung mit hohen Rührgeschwindigkeiten, durch Kombination von Rührern mit Statoren oder durch rasches Umwälzen, z.B. Umpumpen, der Reaktionsmischung über einen Bypass 45 erreichen, wobei der Bypass seinerseits mit Vorrichtungen zur Erzeugung von Scherkräften, z.B. festen Einbauten wie Scher- oder Lochblechen, ausgestattet sein kann. Unter speziellen Rührern

## 10

werden solche Rührer verstanden, die neben einer tangentialen Strömungskomponente auch ein axiales Strömungsfeld erzeugen. Derartige Rührer sind z.B. in der DE-A 197 11 022 beschrieben. Bevorzugt sind insbesondere Mehrstufenrührer. Beispiele für spezielle Rührer zur Erzeugung tangentialer und axialer Strömungskomponenten sind Kreuzbalkenrührer, MIG®- und INTERMIG®-Rührer (Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer und Interferenz-Mehrstufen-Impuls-Gegenstromrührer der Fa. EKATO), Axialflussturbinenrührer, wobei die vorgenannten Rührer einstufig oder mehrstufig aufgebaut und mit konventionellen Rührern kombiniert sein können, weiterhin Wendelrührer, vorzugsweise in wandgängiger Ausführung, Koaxialrührer, die einen ankerförmigen wandgängigen Rührer und einen ein- oder mehrstufigen, schnelllaufenden Zentralrührer aufweisen, sowie Mehrfachblattrührer. Geeignet sind weiterhin die in der DE-C1 4421949, JP-A 292002, WO 93/22350 beschriebenen Rührertypen.

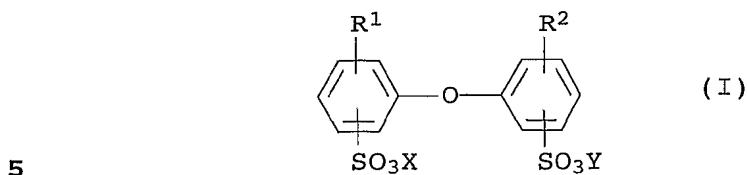
In der Regel erfolgt die radikalische wässrige Emulsionpolymerisation in Gegenwart oberflächenaktiver Verbindungen. Unter oberflächenaktiven Verbindungen versteht man sowohl Emulgatoren als auch Schutzkolloide, die im Unterschied zu den Emulgatoren in der Regel ein Molekulargewicht oberhalb 2000 Dalton aufweisen und die wasserlöslich sind. Die oberflächenaktiven Substanzen können zusammen mit den Monomeren, beispielsweise in Form einer wässrigen Monomeremulsion zugeführt werden. Selbstverständlich kann man auch einen Teil oder die Gesamtmenge der oberflächenaktiven Substanzen im Polymerisationsgefäß vorlegen.

Bevorzugte Emulgatoren sind anionische und nichtionische Emulgatoren, die in der Regel in Mengen von 0,2 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymerisat in der Dispersion bzw. auf die zu polymerisierenden Monomere M eingesetzt werden.

Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>8</sub> bis C<sub>20</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>). Weitere geeignete anionische Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208.

Zu den anionischen grenzflächenaktiven Substanzen zählen auch Verbindungen der allgemeinen Formel I,

11



worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder lineare oder verzweigte Alkylreste mit 6 bis 18 C-Atomen und insbesondere mit 6, 12 und 16 C-Atomen bedeuten, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> nicht beide gleichzeitig Wasserstoff sind. X und Y sind bevorzugt Natrium, Kalium oder Ammonium, wobei Natrium besonders bevorzugt ist. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, beispielsweise Dowfax® 2A1 (Warenzeichen der Dow Chemical Company). Die Verbindungen I sind 15 allgemein bekannt, z. B. aus der US-A-4,269,749.

Geeignete nichtionische Emulgatoren sind araliphatische oder aliphatische nichtionische Emulgatoren, beispielsweise ethoxylierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: 20 C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), Ethoxylate langkettiger Alkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Blockcopolymeren. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von Oxoalkoholen und 25 nativen Alkoholen mit einem linearen oder verzweigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und einem Ethoxylierungsgrad von 8 bis 50.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren anionische Emulgatoren oder Kombinationen aus wenigstens einem anionischen und 30 einem nichtionischen Emulgator eingesetzt.

Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate, Carboxylgruppen enthaltende Polymere wie Homo- und Copolymeren der Acrylsäure und/oder der Methacrylsäure mit Comonomeren wie Styrol, Olefinen oder Hydroxyalkylestern, oder Vinylpyrrolidon enthaltende Homo- und Copolymerisate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, 40 Stuttgart 1961, S. 411-420. Auch Gemische aus Emulgatoren und/oder Schutzkolloiden können verwendet werden.

Im Hinblick auf die Verwendung als Bindemittel in Papierstreichmassen enthalten die zu polymerisierenden Monomer-mischungen neben 45 20 bis 80 Gew.-% insbesondere 40 bis 70 Gew.-% Styrol und 20 bis 80 Gew.-%, insbesondere 30 bis 55 Gew.-% Butadien, bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 10

## 12

Gew.-%, z.B. 0,5 bis 20 oder 1 bis 10 Gew.-% von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere. Beispiele für Comonomere sind:

- 5 - monoethylenisch ungesättigte Monomere mit Säuregruppe wie Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Acrylamidoglykolsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Itaconsäure und die Halbester der Maleinsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen, ethylenisch ungesättigte
- 10 Sulfonsäuren wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamidomethylpropansulfonsäure, und ethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren, z.B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolphosphonsäure und 2-Acrylamido-2-Methylpropanphosphonsäure und ihre wasserlöslichen
- 15 Salze, beispielsweise ihre Alkalimetallsalze, vorzugsweise Acrylsäure und Methacrylsäure. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, enthalten sein;
- 20 - Amide monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Acrylamid und Methacrylamid, sowie die N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amide, vorzugsweise die N-Methylolamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie N-Methylolacrylamid und N-Methylolmethacrylamid. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer
- 25 Menge von bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, enthalten sein;
- Hydroxyalkylester monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere Hydroxyethyl-, und Hydroxypropyl- und Hydroxybutylester, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat und Hydroxypropylmethacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis
- 30 5 Gew.-%, enthalten sein;
- 35 - ethylenisch ungesättigten Nitrilen mit vorzugsweise 3 bis 10 C-Atomen wie Acrylnitril und Methacrylnitril. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 30 Gew.-%, z.B. 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, enthalten sein;
- 40 - reaktive Monomere: Zu den reaktiven Monomeren zählen solche, die eine zur Vernetzung geeignete reaktive Funktionalität aufweisen. Hierzu zählen neben den vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren N-Alkylolamiden und Hydroxyalkylestern Monomere, die eine Carbonylgruppe oder eine Epoxygruppe aufweisen, beispielsweise N-Diacetonacrylamid,
- 45

## 13

N-Diacetonmethacrylamid, Acetylacetoxymethacrylat und Acetylacetoxymethacrylat, Glycidylmethacrylat und Glycidylmethacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 10 Gew.-%, z.B. 0,5 bis 10 Gew.-% enthalten  
 5 sein

- und vernetzende Monomere: Zu den vernetzenden Monomeren zählen solche, die wenigstens zwei nicht konjugierte ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z.B. die Di- und Triacrylate bzw. -methacrylate von di- und trifunktionellen Alkoholen, z.B. Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat. Derartige Monomere können in den Monomeren M in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 1 Gew.-%, z.B. 0,01 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1 Gew.-%, enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform umfassen die Monomere M kein vernetzendes Monomer.
- 20 Bevorzugte Comonomere sind die monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, ihre Amide, ihre Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester, ihre N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amide sowie die vorgenannten ethylenisch ungesättigten Nitrile. Besonders bevorzugte Comonomere sind die monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itakonsäure.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält die zu polymerisierende Mischung der Monomere M

- 30 - 40 bis 70 Gew.-% Styrol,
- 30 bis 59 Gew.-% Butadien und
- 1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.
- 35 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist ein Teil des Styrols, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, durch Acrylnitril und/oder Methacrylnitril ersetzt. In dieser bevorzugten Ausführungsform enthält die zu polymerisierende Mischung z.B.
- 30 bis 65 Gew.-% Styrol,
- 30 bis 59 Gew.-% Butadien,
- 5 bis 20 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und
- 40 - 1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.

## 14

Im Hinblick auf die Verwendung als Bindemittel in Papierstreichfarben hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das aus der polymerisation resultierende Polymerisat eine Glasübergangstemperatur im Bereich von -20 bis +50°C und vorzugsweise im Bereich von 0 bis 30°C aufweist. Als Glasübergangstemperatur gilt hier die sogenannte mid-point-Temperatur, die nach ASTM 3418-82 mittels DSC bestimmt werden kann.

Die Glasübergangstemperatur kann über die eingesetzte Monomermischung M in bekannter Weise gesteuert werden.

Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Nährung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei  $X^1, X^2, \dots, X^n$  die Massenbrüche der Monomeren 1, 2, ..., n und  $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York 1989 bekannt. Polystyrol besitzt danach eine  $T_g$  von 380 K und Polybutadien eine  $T_g$  von 171 K bzw. 166 K.

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerisate weisen in der Regel einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser unterhalb 1000 nm auf. Der  $d_w$ -Wert der Teilchengröße wird wie üblich definiert als das Gewichtsmittel der Teilchengröße, wie sie mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der Methode von W. Scholtan und H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymerie 250 (1972) Seiten 782 bis 796, bestimmt wird. Die Ultrazentrifugenmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus lässt sich entnehmen, wie viele Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder unter einer bestimmten Größe haben. Hinsichtlich der erfundungsgemäßen Verwendung in Papierstreichmassen liegt der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser vorzugsweise unterhalb 500 nm, insbesondere unterhalb 300 nm und besonders bevorzugt im Bereich von 50 bis 300 und ganz besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 200 nm.

## 15

Verfahren zur Einstellung der Polymerteilchengröße einer wässrigen Polymerisatdispersion sind aus dem Stand der Technik bekannt. Vorzugsweise wird die Emulsionspolymerisation zur Einstellung einer definierten Polymerteilchengröße nach dem Saatlatexverfahren 5 oder in Gegenwart eines in-situ hergestellten Saatlatex durchgeführt. Verfahren hierzu sind bekannt und können dem Stand der Technik entnommen werden (siehe EP-B 40419 sowie 'Encyclopedia of Polymer Science and Technology', Vol. 5, John Wiley & Sons Inc., New York 1966, S. 847).

10

In der Regel erweist es sich als vorteilhaft, die Emulsionspolymerisation in Gegenwart eines oder mehrerer sehr feinteiliger Polymere in Form wässriger Latices (sog. Saatlatices) durchzuführen. Vorzugsweise setzt man 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,2 15 bis 3 Gew.-% wenigstens eines Saatlatex (Feststoffgehalt des Saatlatex, bezogen auf Gesamtmonomermenge) ein. Der Saatlatex kann teilweise oder vollständig mit den Monomeren der Polymerisationsreaktion zugeführt werden. Vorzugsweise erfolgt jedoch das Verfahren mit vorgelegtem Saatlatex (Vorlagensaat). Der Latex 20 weist in der Regel eine gewichtsmittlere Teilchengröße von 10 bis 200 nm, vorzugsweise 20 bis 100 nm und insbesondere 20 bis 50 nm auf. Seine konstituierenden Monomere sind beispielsweise Styrol, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und Mischungen davon, wobei der Saatlatex in untergeordnetem Maße auch ethylenisch ungesättigte 25 Carbonsäuren, z.B. Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und/oder deren Amide, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerisatteilchen im Saatlatex, einpolymerisiert enthalten kann.

30 Bei Einsatz eines Saatlatex wird man häufig so vorgehen, dass man den Saatlatex teilweise oder vollständig, vorzugsweise zu wenigstens 80 %, im Polymerisationsgefäß vorlegt, einen Teil des Initiators, vorzugsweise in den oben angegebenen Anteilen, und gegebenenfalls einen Teil der zu polymerisierenden Monomere zugibt 35 und auf die gewünschte Polymerisationstemperatur erwärmt. Selbstverständlich kann das Einbringen des Initiators und des Saatlatex auch in umgekehrter Reihenfolge erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Monomere erst unter Polymerisationsbedingungen. Üblicherweise enthält die Vorlage neben dem Initiator und dem 40 Saatlatex noch Wasser und gegebenenfalls einen Teil der oberflächenaktiven Verbindungen.

In der Regel wird man einen pH-Wert von 9 während der Polymerisation nicht überschreiten. Die Kontrolle des pH-Wertes erfolgt in 45 einfacher Weise durch Zugabe eines Neutralisationsmittels im Verlauf der Polymerisationsreaktion. Geeignet sind z.B. Basen wie Alkalihydroxid, -carbonat oder -hydrogencarbonat, wenn der pH-

Wert während der Polymerisation ansteigt. Dies ist beispielsweise bei Verwendung von Peroxodisulfaten als Polymerisationsinitiatoren der Fall.

5 Im Anschluß an die Polymerisationsreaktion erfolgt häufig noch eine Nachpolymerisation zur Verringerung der nicht umgesetzten Monomere in der Dispersion (sog. Restmonomere). Diese Nachpolymerisation wird häufig auch als chemische Desodorierung bezeichnet. Die chemische Desodorierung erfolgt in der Regel durch radikali-  
10 sche Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z.B. in der DE-A 44 35 423, DE-A 44 19 518 sowie in der DE-A 44 35 422 aufgeführt sind. Bevorzugt wird die Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem Reduktionsmittel,  
15 vorzugsweise einem anorganischen Sulfit oder dem Salz einer  $\alpha$ -Hydroxysulfon- bzw. -sulfinsäure (Hydrogensulfitaddukt an Carbonylverbindung) durchgeführt. Die Mengen an Initiator für die Nachpolymerisation liegen in der Regel im Bereich von 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 3 Gew.-% und insbesondere im  
20 Bereich von 0,3 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die insgesamt polymerisierten Monomere. Bei Initiatorsystemen aus mehreren Komponenten, z.B. den Redoxinitiatorsystemen, beziehen sich die Mengenangaben auf die Gesamtmenge dieser Komponenten. Die chemische Desodorierung wird vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 60 bis  
25 100°C und insbesondere im Bereich von 70 bis 95°C durchgeführt. Die für die chemische Desodorierung verwendete Initiatormenge kann in einer Portion oder über einen längeren Zeitraum kontinuierlich mit konstanter oder veränderlicher, z.B. zunehmender Zulaufrate der Dispersion zugegeben werden. Die Zeitdauer der Zulaufrate  
30 gabe liegt dann in der Regel im Bereich von 10 min bis 5 h und insbesondere im Bereich von 30 min bis 4 h. Die Gesamtdauer der chemischen Nachpolymerisation liegt in der Regel im Bereich von 15 min bis 5 h und vorzugsweise im Bereich von 30 min bis 4 h.  
  
35 Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymerdispersionen zeichnen sich durch gute mechanische Stabilitäten und durch vergleichbar geringe Restmonomeranteile aus. Papierstreichfarben auf Basis dieser Dispersionen weisen eine sehr gute Haf-  
40 tung auf Papier und bessere Naßrupffestigkeiten auf. Die vorliegende Erfindung betrifft auch Papierstreichfarben, die wenigstens ein Styrol-Butadien-Copolymerisat in Form einer der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen enthalten.

Naturgemäß umfassen die Papierstreichfarben als Hauptbestandteil 45 wenigstens ein anorganisches oder organisches Pigment. Beispiele für anorganische Pigmente sind Tonminerale wie Kaolin, Bariumsulfat, Titandioxid, Calciumcarbonat, Satinweiß, Talk, Aluminium-

hydroxid, Zinkoxid und dergleichen. Beispiele für organische Pigmente sind Polystyrol-Latices sowie Harnstoff-Formaldehydharze, die vorzugsweise ebenfalls in Form einer wässrigen Dispersion eingesetzt werden. Eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der Papierstreichfarben umfasst als Pigment ein Tonmineral, vorzugsweise Kaolin sowie Calciumcarbonat.

Die Menge an Bindemittel in den erfindungsgemäßen Papierstreichfarben beträgt in der Regel 3 bis 30 und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile Pigment. Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Papierstreichfarben je 100 Gew.-Teilen Pigment in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-Teile und vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-Teile Hilfsstoffe. Hierzu zählen Wasserbeständigkeitsverbesserungsmittel, Dispergierhilfsmittel für die Pigmente, Viskositätsmodifizierer, Härtungsmittel, Farbpigmente, Fluoreszenzfarbstoffe, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes sowie Cobindemittel.

Bei den Cobindemitteln handelt es sich in der Regel um wasserlösliche Polymere wie Kasein, modifiziertes Kasein, Stärke, modifizierte Stärke, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäuren und dergleichen. Der Anteil an Cobindemittel wird in der Regel 1 Gew.-Teil, bezogen auf 100 Gew.-Teile Pigment nicht überschreiten.

Als Mittel zur Einstellung des pH-Wertes wird man in der Regel Basen, vorzugsweise anorganische Basen wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Calciumhydroxid verwenden. Vorzugsweise hat die Papierstreichfarbe einen pH-Wert im Bereich von 7,5 bis 9,5.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Papierstreichfarben erfolgt in üblicher Weise durch Vermischen der Komponenten, vorzugsweise durch Zugabe einer wässrigen Polymerdispersion, wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich ist, zu einer wässrigen Suspension des Pigmentes, welche bereits in der Regel einen Teil oder die Gesamtmenge der erforderlichen Hilfsmittel enthält.

Die erfindungsgemäßen Papierstreichfarben führen zu Beschichtungen mit verbesserter Rupffestigkeit, insbesondere verbesserter Naßrupffestigkeit.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch einzuschränken.

Die Bestimmung der Teilchengröße des Polymerisats erfolgte durch Lichtstreuung nach ISO 13321 mit einem Malvern Autosizer 2C an 0,01 gew.-%igen Proben. Die Lichtdurchlässigkeit wurde an 0,01 gew.-%igen Proben bei einer Küvettenlänge von 2,5 cm gegen reines

## 18

Wasser als Referenz bestimmt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur erfolgte mittels DSC nach der mid-point Methode.

Die Bestimmung restflüchtiger Anteile erfolgte durch gaschromatographische Analyse.

I. Herstellung der Polymerdispersionen (Beispiel 1 Vergleichsbeispiele V1 und V2)

10 Beispiel 1 (Dispersion D1)

In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 37 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat ( $d_{50}$  30 nm), 3,7 g Terpinolen sowie 10% der Initiatorlösung (Zulauf 2) vor und erwärme auf 85°C.

15

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 4,5 h die Monomeremulsion und die Restmenge der Initiatorlösung unter Beibehaltung der Temperatur in das Polymerisationsgefäß. 4 h nach Zulaufbeginn gab man 30 g Butadien innerhalb von 5 min in das Reaktionsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugeabe kühlte man auf 70°C ab und gab dann zeitgleich beginnend eine wässrige Lösung von 4 g tert.-Butylhydroperoxid in 70 g Wasser sowie eine Lösung aus 2,5 g Aceton, 7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfitlösung in 67 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb 2 h zu. Anschließend gab man 60 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Natronlauge zu und kühlte auf Raumtemperatur ab.

Zulauf 1:

30 970 g entionisiertes Wasser  
24 g Natriumlaurylsulfat-Lösung (28 Gew.-% in Wasser)  
15 g n-Dodecylmercaptan  
800 g Styrol  
630 g Butadien  
35 45 g Acrylsäure

Zulauf 2:

15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser

40 Der Feststoffgehalt der Dispersion lag bei etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit betrug 48%. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 160 nm. Der pH-Wert lag bei 6,2 und die Glasübergangstemperatur  $T_g$  betrug 1°C.

45 Die Glasübergangstemperatur wurde mittels DSC als "mid-point" Temperatur bestimmt. Die relative Lichtdurchlässigkeit der Dispersion wurde gegenüber Wasser (100%) an 0,01 gew.-%igen Proben

## 19

bei einer Küvettenlänge von 2,5 cm bestimmt. Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers erfolgte nach ISO 13321 durch quasielastische Lichtstreuung mit einem Malvern-Autosizer 2C an etwa 0,01 gew.-%igen Proben.

5

Beispiel 2: (Dispersion D2)

In einem Polymerisationsgefäß legte man 300 g Wasser, 37 g einer 33 gew.-%igen Polymersaat ( $d_{50}$  30 nm), 1,8 g Terpinolen sowie 10% 10 der Initiatorlösung (wie Beispiel 1) vor und erwärme auf 85°C.

Dann gab man über zwei getrennte Zuläufe zeitgleich beginnend innerhalb 1 h eine erste Monomeremulsion (Zulauf 1) und die Restmenge der Initiatorlösung innerhalb 4 h unter Beibehaltung der 15 Temperatur in das Polymerisationsgefäß. Direkt nach Beendigung von Zulauf 1 gab man Zulauf 2 innerhalb von 3,5 h in den Polymerisationsreaktor. 4 h nach Beginn von Zulauf 1 gab man 30 g Butadien innerhalb von 5 min in das Reaktionsgefäß. Nach Beendigung der Monomerzugabe kühlte man auf 70°C ab und gab dann zeitgleich 20 beginnend eine wässrige Lösung von 4 g tert.-Butylhydroperoxid in 70 g Wasser sowie eine Lösung aus 2,5 g Aceton, 7 g einer 40 gew.-%igen, wässrigen Natriumdisulfitlösung in 67 g Wasser unter Beibehaltung der Temperatur innerhalb 2 h zu. Anschließend gab man 60 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Natronlauge zu und kühlte 25 auf Raumtemperatur ab.

Zulauf 1:

216,0 g	entionisiertes Wasser
5,3 g	Natriumlaurylsulfat-Lösung (28 Gew.-% in Wasser)
30 3,3 g	n-Dodecylmercaptan
2,0 g	Terpinolen
177,8 g	Styrol
140,0 g	Butadien
10,0 g	Acrylsäure

35

Zulauf 2:

754,0 g	entionisiertes Wasser
18,7 g	Natriumlaurylsulfat-Lösung (28 Gew.-% in Wasser)
11,7 g	n-Dodecylmercaptan
40 622,2 g	Styrol
490,0 g	Butadien
35,0 g	Acrylsäure

Initiatorlösung:

45 15 g Natriumperoxodisulfat in 210 g Wasser

## 20

Die erhaltene Polymerdispersion hatte einen pH-Wert von 6,2 und einen Feststoffgehalt von etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit wurde zu 48 % bestimmt. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 160 nm. Das Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur von etwa 1°C auf.

## 5 Vergleichsbeispiel 1: (Dispersion V1)

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 1 durchgeführt mit dem Unterschied, dass weder die Vorlage noch der Monomerzulauf Terpinolen enthielt. Alle übrigen Verfahrensparameter wurden beibehalten.

10 Die erhaltene Polymerdispersion hatte einen pH-Wert von 6,2 und einen Feststoffgehalt von etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit wurde zu 48 % bestimmt. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 160 nm. Das Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur von etwa 1°C auf.

## 20 Vergleichsbeispiel 2: (Dispersion V2)

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 1 durchgeführt mit dem Unterschied, dass sich die gesamte Menge an Terpinolen (3,8 g) im Zulauf der Monomere befand.

25 Die erhaltene Polymerdispersion hatte einen pH-Wert von 6,2 und einen Feststoffgehalt von etwa 50 Gew.-%. Die Lichtdurchlässigkeit wurde zu 48 % bestimmt. Die gewichtsmittlere Teilchengröße  $d_{50}$  lag bei 160 nm. Das Polymerisat wies eine Glasübergangstemperatur von etwa 1°C auf.

30 Die restflüchtigen Anteile in den Dispersionen D1, D2, V1 und V2 vor physikalischer Desodorierung sind in Tabelle 1 angegeben.

35 Tabelle 1

Dispersion	D1	D2	V1	V2
Butadien [ppm]	110	190	100	320
Styrol [ppm]	800	700	370	3700
4-PCH [ppm]	50	40	30	80
VCH [ppm]	130	120	100	290

4-PCH = 4-Phenylcyclohexan

VCH = Vinylcyclohexan

21

## II Anwendungstechnische Prüfung

## 1. Rezeptur für die Streichfarbe

Der Feststoffgehalt der Farbe lag bei 60%.

15

## 2. Herstellung und Prüfung eines beschichteten Papiers

Als Rohpapier wurde ein holzfreies Streichrohpapier mit einem Flächengewicht von  $70 \text{ g/m}^2$  verwendet. Der Auftrag der Papier-  
20 streichmasse erfolgte einseitig mit  $10 \text{ g/m}^2$  auf einer Labor-  
streichmaschine. Die Trocknung erfolgte mit einem IR-Strahler.  
Die Papiere passierten vor den anwendungstechnischen Prüfungen  
viermal einen Laborkalander (ein Walzenpaar, Liniendruck:  $2000 \text{ N/cm}$ ).

25

## Trockenrumpffestigkeit

Aus den zu prüfenden Papieren wurden Streifen in der Größe 33x3 cm in Längsrichtung geschnitten und diese Streifen 15 h bei 27°C mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% im Klimaraum gelagert.

Die Streifen wurden anschließend in einem Druckwerk (IGT Bedruckbarkeitsprüfer AC2/AIC2) mit einer Standardfarbe (Druckfarbe 3808 der Fa. Lorilleux-Lefranc) bedruckt.

Die Prüfstreifen wurden mit kontinuierlich steigender Geschwindigkeit (maximale Geschwindigkeit 200 cm/s) durch das Druckwerk geführt. Als Maß für die Trockenrupffestigkeit wird die Geschwindigkeit in cm/s angegeben, bei der nach Druckbeginn 10 Ausrisse 40 aus der Papierstreichmasse (Rupfpunkte) erfolgt sind.

### Offset-Test:

## Papier:

Aus den zu prüfenden Papieren werden Proben mit einer Größe von 240x46 mm in der Längsrichtung ausgeschnitten.

## 5 Durchführung der Prüfung:

Auf die Einfärbewalze wird eine entsprechende Menge der Druckfarbe gegeben und 1 min laufen gelassen. Dann wird eine Druckscheibe eingesetzt und 30 s eingefärbt.

10 Die Druckgeschwindigkeit beträgt 1 m/s. Ein Papierstreifen wird auf einen Druckprobeträger mit dem bedruckten Papierstreifen erneut in die Ausgangsstellung gebracht. Nach einer festgelegten Zeitspanne wird der Druckvorgang ohne Austausch der Druckscheibe erneut gestartet. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt.

15

Nach jedem Durchgang wird das Rupfen auf der bedruckten Seite des Papierstreifens visuell begutachtet. Es wird die Anzahl der Durchgänge angegeben bis zum ersten Mal ein Rupfen auftritt. Bei sehr starkem Rupfen wird der letzte Durchgang nur als halb angegeben (z.B. starkes Rupfen nach dem 3. Durchgang wird mit 2,5 angegeben).

Streichfarbe F1 enthält Dispersion D1. Streichfarbe F2 enthält Dispersion D2, Streichfarbe VF1 enthält Dispersion V1.

25

Tabelle 2

Farbe	Bindemittel	Trockenrupffestigkeit [cm/s]	Offset-Test
30	F1	88	5
	F2	84	5
	VF1	70	4

35 Die Daten zeigen, dass durch Verwendung von Terpinolen in Kombination mit Alkylmerkaptanen eine Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften erreicht werden kann. Eine weitere Verbesserung wird nur dann gefunden, wenn die Hauptmenge des Terpinolens sich in der Vorlage befindet.

40

45

## Patentansprüche

5 1. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Styrol-Butadien-Polymerdispersion durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation einer Monomermischung M, enthaltend

10 - Styrol,  
- Butadien und gegebenenfalls  
- bis 30 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-% Monomere, von Styrol und Butadien verschiedene ethylenisch ungesättigte Comonomere;

15 in einem Polymerisationsgefäß nach einem Monomerzulaufverfahren in Gegenwart eines Reglersystem, das bezogen auf 100 Gew.-% Monomere,

20 - 0,02 bis 0,5 Gew.-% wenigstens eines Kohlenwasserstoffs KW mit 6 bis 20 C-Atomen, der ausgewählt ist unter Verbindungen, die bei Abstraktion eines Wasserstoffatoms ein Pentadienyl- oder ein 1-Phenylallyl-Radikal bilden und α-Methylstyrol-Dimer, sowie  
- 0,3 bis 2 Gew.-% einer organischen Verbindung S mit wenigstens einer SH-Gruppe

25 umfasst, und das dadurch gekennzeichnet ist, daß man wenigstens 30 %, vorzugsweise wenigstens 50 %, insbesondere wenigstens 80 % und besonders bevorzugt die Gesamtmenge (bzw. >95 %) an Kohlenwasserstoff KW im Polymerisationsgefäß vorlegt.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die organische Verbindung S dem Reaktionsgefäß während des Verlaufs der Polymerisation zuführt.

35 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindung S ausgewählt ist unter C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylmercaptanen.

40 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenwasserstoff KW ausgewählt ist unter Terpinolen, γ-Terpinen und α-Methylstyrol-Dimer.

## 24

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zu einem Zeitpunkt, wenn wenigstens 70 % der zu polymerisierenden Monomere der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind, die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf für einen Zeitraum von wenigstens 1 % der Gesamtzulaufdauer um wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf Monomere im Zulauf, anhebt.
10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Butadiens im Monomerzulauf in diesem Zeitraum auf wenigstens 50 Gew.-% angehoben wird.
15. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Monomermischung umfassend Styrol, Butadien und gegebenenfalls Monomere M3 der Polymerisationsreaktion als Monomerzulauf Mz1 zuführt und dann, wenn wenigstens 70 % des Monomerzulaufs Mz1 der Polymerisationsreaktion zugeführt worden sind, 0,5 bis 20 Gew.-% Butadien, bezogen auf die Gesamtmenge des insgesamt zu polymerisierenden Butadiens als Zulauf Mz2 parallel zum Monomerzulauf Mz1 der Polymerisationsreaktion zuführt.
20. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den gesamten Zulauf Mz2 innerhalb eines Zeitintervalls, das 1 bis 20 %, der Dauer von Zulauf Mz1 beträgt, zuführt.
25. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% wenigstens eines Saat-Latex durchführt.
30. 10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die von Styrol und Butadien verschiedenen Monomere ausgewählt sind unter monoethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen, deren Amiden, deren Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkylestern, deren N-(Hydroxy-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amiden sowie ethylenisch ungesättigten Nitrilen.
35. 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die zu polymerisierende Monomermischung enthält:
  - 40 bis 70 Gew.-% Styrol,
  - 30 bis 59 Gew.-% Butadien und
  - 1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure.

## 25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die zu polymerisierende Monomertermischung enthält:

5        -     30 bis 65 Gew.-% Styrol,  
          -     30 bis 59 Gew.-% Butadien,  
          -     5 bis 20 Gew.-% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril und  
          -     1 bis 10 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Mono-  
                 oder Dicarbonsäure.

10

13. Wässrige Polymerdispersion, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 12.

14. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion nach Anspruch 13  
15        als Bindemittel in Papierbeschichtungsstreichfarben.

15. Papierstreichfarben, enthaltend:

20        i)    wenigstens ein anorganisches Pigment,  
          ii) 5 bis 20 Gew.-Teile wenigstens eines Styrol-Butadien-Co-  
              polymerisats in Form einer wässrigen Polymerdispersion  
              gemäß Anspruch 13,  
          25        iii) 0,1 bis 5 Gew.-Teile übliche Hilfsmittel, jeweils bezogen  
              auf 100 Gew.-Teile Pigment.

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/10969

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08F212/08 C08F236/06 C08F291/00 D21H17/35

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 407 059 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO.) 9 January 1991 (1991-01-09) cited in the application ----	
A	US 5 703 157 A (W. FUJIWARA) 30 December 1997 (1997-12-30) ----	
A	EP 0 666 274 A (HÜLS AG.) 9 August 1995 (1995-08-09) ----	
A	EP 0 016 403 A (BASF) 1 October 1980 (1980-10-01) -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or *which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)*
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 February 2003

Date of mailing of the international search report

14/02/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 02/10969

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 407059	A	09-01-1991		JP 3166201 A JP 3166202 A JP 2765137 B2 JP 3008896 A DE 69013995 D1 DE 69013995 T2 EP 0407059 A2 JP 2820128 B2 JP 9118841 A JP 2555294 B2 JP 3113096 A JP 2541324 B2 JP 3113097 A JP 3109470 A JP 7076324 B JP 2792165 B2 JP 3109450 A JP 2792166 B2 JP 3109451 A KR 9608305 B1 US 5444118 A US 5637644 A US 5786100 A JP 2779392 B2 JP 3227303 A JP 2779430 B2 JP 3227304 A JP 2773333 B2 JP 3227302 A	18-07-1991 18-07-1991 11-06-1998 16-01-1991 15-12-1994 16-03-1995 09-01-1991 05-11-1998 06-05-1997 20-11-1996 14-05-1991 09-10-1996 14-05-1991 09-05-1991 16-08-1995 27-08-1998 09-05-1991 27-08-1998 09-05-1991 24-06-1996 22-08-1995 10-06-1997 28-07-1998 23-07-1998 08-10-1991 23-07-1998 08-10-1991 09-07-1998 08-10-1991
US 5703157	A	30-12-1997		JP 2844031 B2 JP 5209399 A JP 2789401 B2 JP 5214166 A JP 2961208 B2 JP 6001802 A JP 2879122 B2 JP 6016736 A AU 3171793 A CA 2105879 A1 CN 1075150 A , B CN 1207430 A , B DE 69226173 D1 DE 69226173 T2 EP 0575625 A1 ES 2121073 T3 WO 9314131 A1 US 5656689 A US 5648420 A	06-01-1999 20-08-1993 20-08-1998 24-08-1993 12-10-1999 11-01-1994 05-04-1999 25-01-1994 03-08-1993 11-07-1993 11-08-1993 10-02-1999 13-08-1998 18-02-1999 29-12-1993 16-11-1998 22-07-1993 12-08-1997 15-07-1997
EP 666274	A	09-08-1995		DE 4403674 A1 EP 0666274 A2	10-08-1995 09-08-1995
EP 16403	A	01-10-1980		DE 2909949 A1 EP 0016403 A1 ES 489503 A1 JP 55125115 A	02-10-1980 01-10-1980 16-09-1980 26-09-1980

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat

s Aktenzeichen

PCT/EP 02/10969

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F212/08 C08F236/06 C08F291/00 D21H17/35

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 407 059 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO.) 9. Januar 1991 (1991-01-09) in der Anmeldung erwähnt ----	
A	US 5 703 157 A (W. FUJIWARA) 30. Dezember 1997 (1997-12-30) ----	
A	EP 0 666 274 A (HÜLS AG.) 9. August 1995 (1995-08-09) ----	
A	EP 0 016 403 A (BASF) 1. Oktober 1980 (1980-10-01) -----	

 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"\*&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

4. Februar 2003

14/02/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen  
PCT/EP 02/10969

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 407059	A	09-01-1991		JP 3166201 A JP 3166202 A JP 2765137 B2 JP 3008896 A DE 69013995 D1 DE 69013995 T2 EP 0407059 A2 JP 2820128 B2 JP 9118841 A JP 2555294 B2 JP 3113096 A JP 2541324 B2 JP 3113097 A JP 3109470 A JP 7076324 B JP 2792165 B2 JP 3109450 A JP 2792166 B2 JP 3109451 A KR 9608305 B1 US 5444118 A US 5637644 A US 5786100 A JP 2779392 B2 JP 3227303 A JP 2779430 B2 JP 3227304 A JP 2773333 B2 JP 3227302 A	18-07-1991 18-07-1991 11-06-1998 16-01-1991 15-12-1994 16-03-1995 09-01-1991 05-11-1998 06-05-1997 20-11-1996 14-05-1991 09-10-1996 14-05-1991 09-05-1991 16-08-1995 27-08-1998 09-05-1991 27-08-1998 09-05-1991 24-06-1996 22-08-1995 10-06-1997 28-07-1998 23-07-1998 08-10-1991 23-07-1998 08-10-1991 09-07-1998 08-10-1991
US 5703157	A	30-12-1997		JP 2844031 B2 JP 5209399 A JP 2789401 B2 JP 5214166 A JP 2961208 B2 JP 6001802 A JP 2879122 B2 JP 6016736 A AU 3171793 A CA 2105879 A1 CN 1075150 A , B CN 1207430 A , B DE 69226173 D1 DE 69226173 T2 EP 0575625 A1 ES 2121073 T3 WO 9314131 A1 US 5656689 A US 5648420 A	06-01-1999 20-08-1993 20-08-1998 24-08-1993 12-10-1999 11-01-1994 05-04-1999 25-01-1994 03-08-1993 11-07-1993 11-08-1993 10-02-1999 13-08-1998 18-02-1999 29-12-1993 16-11-1998 22-07-1993 12-08-1997 15-07-1997
EP 666274	A	09-08-1995		DE 4403674 A1 EP 0666274 A2	10-08-1995 09-08-1995
EP 16403	A	01-10-1980		DE 2909949 A1 EP 0016403 A1 ES 489503 A1 JP 55125115 A	02-10-1980 01-10-1980 16-09-1980 26-09-1980